

Литература

1. Royset J., Ryum N. International Materials Reviews. 2005. V. 50, P. 19.
2. Яценко С.П., Яценко А.С., Овсянников Б.В., Варченко П.А. Патент РФ 2421537 С2, приоритет от 02.02.2009.
3. Schwellinger P. Int. patent WO 2006/079353 A1, приоритет от 25.01.2005.
4. Liu Q., Xue J., Zhu J., Guan Ch. Light metals. 2012. P. 685.
5. Pyagai I.N., Yatsenko S.P., Pasechnik L.A. et al. Proc. of the 4th Int. Congress "Non-Ferrous Metals-2102", Sept. 5-7, 2012, Krasnoyarsk, Russia, P. 176.

УДК 669.71

Изучение свойств легкоплавкого электролита

В.Н. Письмак, И.В. Логинова, А.С.Ситшаева, М.С. Ситшаева

УрФУ, г. Екатеринбург

Существенным недостатком основного промышленного метода получения алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов является высокая температура процесса, на поддержание которой расходуется значительная часть электроэнергии.

При электролизе криолит-глиноземных расплавов, осуществляемом при 950°C, выход по энергии не превышает 35%, при электролитическом же получении более электроотрицательного магния, осуществляемом при 700°C, он достигает 57% [1].

Снижение температуры электролиза позволяет так же значительно увеличить срок службы электролизера, повысить качество получаемого металла, улучшить условия работы обслуживающего персонала, создать более благоприятные условия для реализации инертных анодов, биполярных электролизеров.

Нами была изучена возможность получения NaAlF_4 не как смеси солей, а в виде ионной моносоли. Его отличием от существующего в настоящий момент

в промышленности является низкая температура плавления (734°C), что позволяет вести процесс электролиза при $t = 750\div 780^{\circ}\text{C}$ [1,2].

Давсонит обрабатывали в лабораторных условиях разбавленной плавиковой кислотой с протеканием следующей химической реакции:



Методика эксперимента заключалась в следующем: навески давсонита дозировали на определенный объем разбавленной 2-5% плавиковой кислоты и затем перемешивали. Опыт проводился при температуре 70°C до pH раствора 3,5-4,0.

Полученный осадок отфильтровывали с помощью вакуум-фильтра, промывали и подвергали сушке. Различными физико-химическими методами анализа исследованы фазовый состав и свойства полученной соли.

ИК-спектрограмма тетрафторалюмината натрия приведена на рис. 1. Пик $\nu = 407,03 \text{ см}^{-1}$ отвечает валентным симметричным колебаниям связей Al–F, а $571,94 \text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие полосы поглощения, соответствующей валентным асимметричным колебаниям F–Na–F. Положение полосы поглощения с максимумом $644,41 \text{ см}^{-1}$ говорит о наличии деформационных колебаний ионных связей $[\text{AlF}_4]^-$ и Na^+ .



Рис.1. ИК-спектрограмма полученного тетрафторалюмината натрия

Представленные данные подтверждают ионный характер полученной соли. Для более точной проверки ионного строения NaAlF_4 были проведены рентгеновский и химический анализы этого продукта. Установлено, что образец однофазный и содержит, мас. %: Na – 18, Al – 20, F – 60, а также малые количества калия и кислорода.

В отличие от полученного тетрафторалюмината натрия, криолит имеет разнородную структуру и неравномерное распределение кристаллов различной формы (рис.2).

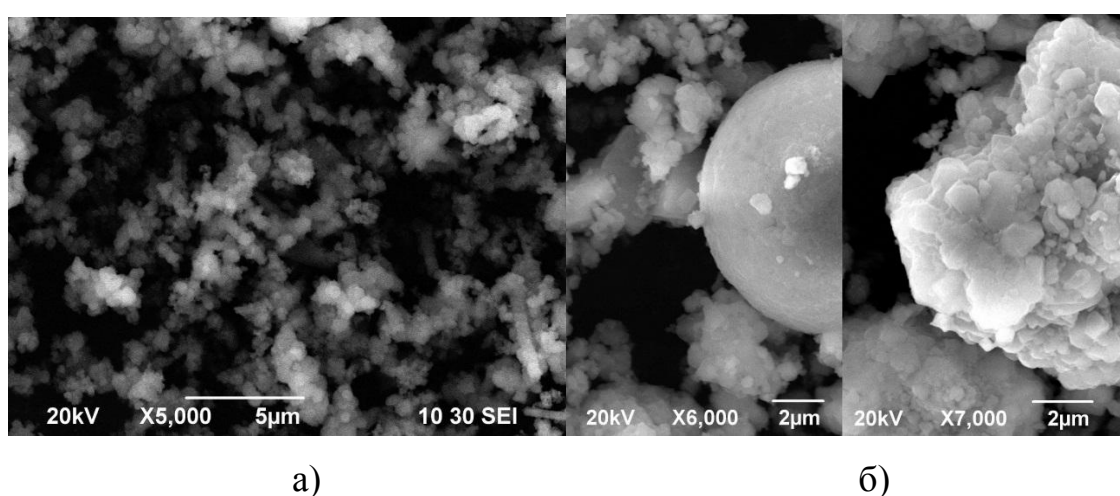


Рис.2. Микроизображение поверхности образцов, полученных во вторичных и отраженных электронах при различных увеличениях: а – тетрафторалюминат натрия; б – искусственный криолит ЧДА

Для определения точного химического состава были сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца, где показано распределение основных элементов Na, Al и F в NaAlF_4 по зерну и их совмещение (рис.3).

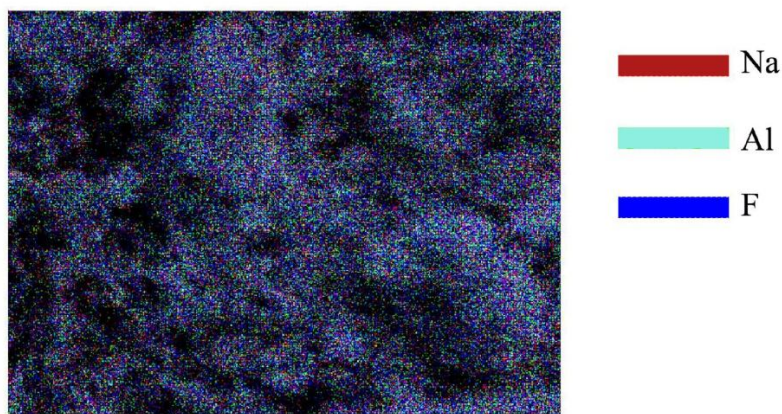


Рис.3. Распределение основных элементов Na, Al и F в NaAlF_4 по зерну (масштаб $\times 1000$)

Полученные данные свидетельствуют об однородности соединения тетрафторалюмината натрия.

Для сравнения анализу подвергли искусственный криолит марки ЧДА. По его результатам выявлено, что этот образец имеет разнородную структуру и неравномерное распределение кристаллов различной формы.

На рис.4 наблюдаются участки, обогащенные фтористым натрием (поз. 1) и фтористым алюминием (поз.2). Это свидетельствует о том, что искусственный криолит представляет собой смесь этих солей в определенных пропорциях, которые характеризуются криолитовым отношением. Химический состав данного соединения по результатам анализа, следующий, мас. %: Na – 32,5, Al – 13, F – 54.

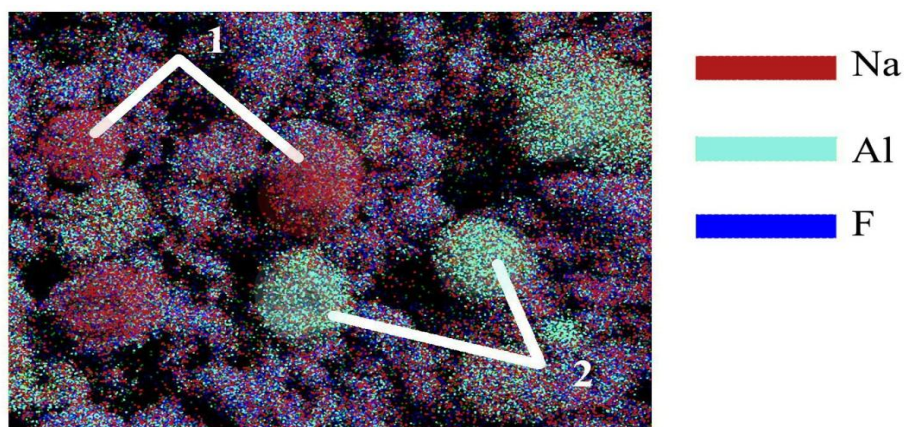


Рис.4. Распределение основных элементов Na, Al и F в криолите (масштаб $\times 1000$)

Был проведен термографический анализ полученной соли. На кривой ДТА наблюдаются небольшие тепловые эффекты вблизи 200°C (удаление влаги) и 502°C, а также эндотермический – при 700 °C, связанный с началом плавления материала. При $t = 735^\circ\text{C}$ происходит полное расплавление соли (рис. 5)

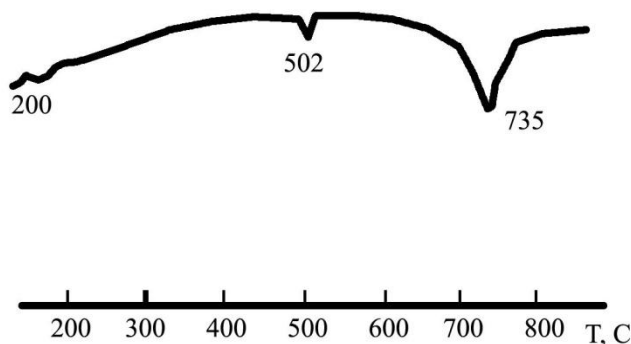
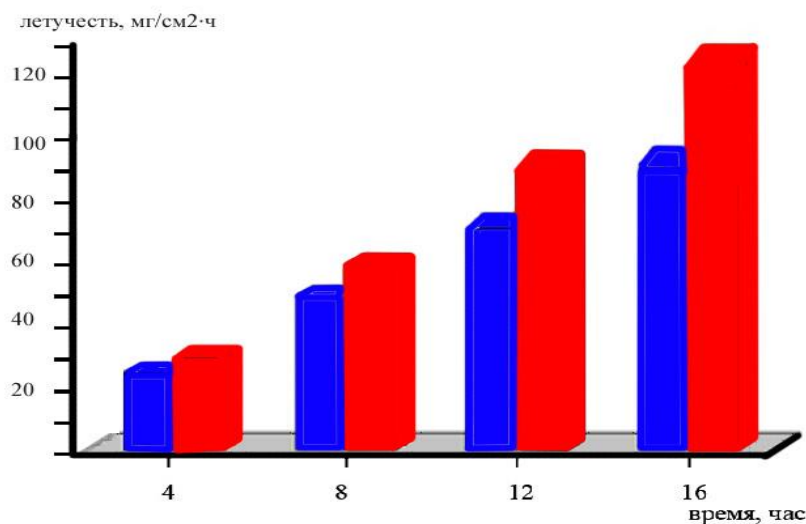


Рис.5. Результаты термического анализа полученной соли NaAlF_4

В дальнейшем была изучена летучесть данного электролита при температуре 750°C которую сравнивали с летучестью промышленного электролита при 950°C.

Методика эксперимента заключалась в следующем: расплавленную соль NaAlF_4 выдерживали от 4 до 16 ч при температуре 750°C, затем каждую пробу охлаждали и взвешивали. Аналогичным способом проводили эксперимент с промышленным электролитом при температуре 950°C. График летучести полученного и промышленного электролитов приведен на рис.6.

Экспериментально установлено, что летучесть легкоплавкого расплава при 750°C ($8 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$) сопоставима с летучестью промышленного электролита при 950°C ($6 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$), и не является препятствием для использования полученного электролита при низкотемпературном электролизе.



— Полученная соль NaAlF₄ при T=750°C
— Промышленный электролит при T=950°C

Рис.6. Летучесть искусственного криолита и полученной соли NaAlF₄

Плотность и вязкость были исследованы в Институте химии твердого тела УрО РАН. Плотность электролита в жидком состоянии при температуре 750°C составила 2,08 г/см³ [3]. Промышленный электролит при температуре 950-970°C имеет плотность 2,06-2,1. Это позволяет сделать заключение, что при низкотемпературном электролизе будет также надежно разделяться полученный металл от электролита.

Вязкость при температуре 750°C равна $2,27 \cdot 10^{-3}$ Па·с, данная величина соразмерна с величиной вязкости промышленных электролитов $2,2$ - $2,7 \cdot 10^{-3}$ Па·с [3,4].

В лабораторных условиях был получен низкоплавкий электролит и изучены его свойства. Данный электролит может быть использован для проведения низкотемпературного электролиза алюминия.

Литература

1. Письмак В.Н. Возможности низкотемпературного электролиза алюминия / В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, А.Ю. Николаев// Цветные металлы. 2007. №4. С.85-86.

2. Письмак В.Н. Определение параметров низкотемпературного электролиза алюминия/ В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, А.Ю. Николаев// Материалы XI региональной научно-практической конференции «Алюминий Урала-2006». Краснотурьинск. 2006. С.95-96.

3. Патент SU 1804449 АЗ Способ получения электролита для электролиза глинозема/ Логинова И.В. и др.; опубл. 20.07.93, Бюл. № 20.

4. Ветюков М.М. Электрометаллургия алюминия и магния/ М.М. Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников. М.: Metallurgy, 1987. 320 с.

УДК 669.71

Электропроводность низкоплавких электролитов $KCl-ZrCl_4$ и $CsCl-ZrCl_4$

А.Б. Салюлев, А.М. Потапов

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург

Надёжные сведения о физико-химических свойствах низкоплавких солевых композиций, содержащих $ZrCl_4$, необходимы для разработки новых и совершенствования действующих технологических процессов получения чистого и особо чистого циркония [1].

Нами впервые измерена электропроводность низкоплавких солевых композиций $KCl-ZrCl_4$ и $CsCl-ZrCl_4$, содержащих 65–72 и 66–75 мол.% $ZrCl_4$, соответственно, в интервалах температур 210–440 и 275–460 °С. Указанные расплавы, по составу близкие к эвтектическим, с давлением насыщенных паров ниже атмосферного имеют преимущества для практического использования по сравнению с остальными высококонцентрированными расплавленными смесями $MCl-ZrCl_4$ ($M = K, Cs$), обладающими повышенным давлением паров (до нескольких десятков атмосфер) даже вблизи температур ликвидуса [1]. Легкоплавкие расплавленные смеси тетраоксида циркония с хлоридами